

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-024795

(43)Date of publication of application : 28.01.2003

---

(51)Int.Cl.

B01J 29/068  
B01D 53/94  
B01J 35/04  
F01N 3/10  
F01N 3/28

---

(21)Application number : 2001-211215

(71)Applicant : TOKYO ROKI CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.2001

(72)Inventor : O AKIMITSU

KITAHARA KAZUHIRO

---

(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning exhaust gas which controls catalyst poisoning even when the temperature of the exhaust gas is high, does not generate a sulfate, and has a good cleaning capacity.

SOLUTION: In the catalyst, for cleaning exhaust gas, a catalyst layer in which a zirconia complex oxide, zeolite, a ceria complex oxide, and a noble metal are mixed is supported on a carrier of a ceramic or metallic honeycomb material, a sponge filter, or the like.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for exhaust gas purification characterized by coming to support the catalyst bed which mixed a zirconia multiple oxide, a zeolite, the Seria multiple oxide, and noble metals in the support which consists of honeycomb material, a sponge filter, etc. made from the metallurgy group made from a ceramic.

[Claim 2] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 to which said zirconia multiple oxide is characterized by constituting said catalyst bed as the combination from which the sum total of each rate becomes 100% by the blending ratio of coal from which the Seria multiple oxide sets 0.5% or more 10% or more, and noble metals are set to 5 ppm or more is also for said zeolite 10% or more.

[Claim 3] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 or 2 which faces supporting said zirconia multiple oxide which constitutes said catalyst bed, said zeolite, said Seria multiple oxide, and said noble metals in said support, and is characterized by carrying out unusual-appearance-izing, multilayering, or a support part according to a front and rear, right and left individual.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the technique which can purify exhaust gas, such as an engine, a combustion furnace, and a boiler, especially about the catalyst for exhaust gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art] Globally, maintenance and an improvement of earth environment are cried for loud, and the tidal current is increasing vigor in industrialized nations with the concern to which it participates especially in an air pollution problem more mostly than a foreign country. Also in our country, a municipal corporation etc. is groping for installation of a road pricing system about specific area, and the motion which makes severe actually the criteria of the regulations of exhaust gas, such as a Diesel motorcar, is seen. For example, in addition to the electronic control system of a fuel injection equipment etc. having developed this diesel power plant, and the combustion improvement having been achieved, development of low sulfur fuel progresses on the other hand, and NOx and the discharge of SOx have been reduced rather than before.

[0003] However, it is difficult on the structure to form uniform gaseous mixture, and the rate of combustion is comparatively slow, and since it is what burns the gas oil containing a sulfur content, and a fuel oil in an overair ambient atmosphere, in exhaust gas, the fact that comparatively many particulate matter, so-called PM (particulate MATA) and NOx, and SOx(es) are contained still exists.

[0004] Conventionally, various catalysts have been developed and used for such exhaust gas purification. For example, they are an oxidation catalyst, a reduction catalyst, a three-way catalyst, a nitrogen-oxides (NOx) occlusion mold three-way catalyst, etc. If the exhaust gas of a diesel NA weight vehicle is taken for an example, in order to purify particulate MATA in this exhaust gas (PM), the catalyst which made honeycomb support support an alumina support catalyst etc. is proposed.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, a fusibility organic component (SOF) can be decreased by making it decompose according to an oxidation catalyst among said particulate matter which serves as a candidate for purification also in the above-mentioned conventional catalyst. However, when there are many sulfur contents in the fuel which burns with an engine, or when becoming an elevated-temperature ambient atmosphere more than 500-degreeC, sulfate (sulfuration salt of SO<sub>3</sub> grade) will increase by oxidation of SO<sub>2</sub>. Carrying out poisoning of the catalyst component by this sulfate, that catalyst engine performance had led to falling upwards greatly and particulate matter increasing conversely. Therefore, unless the fuel with very few sulfur contents was used, it \*\*\*\*\* controlling generating of sulfate fundamentally, and the purification capacity of particulate matter is influenced by temperature, and lack of the purification force was seen at low temperature. That is, in a low-temperature region, lack being in purification capacity and seeing generating of sulfate on the contrary in a pyrosphere etc. has come to be enough put in practical use as a catalyst for exhaust gas purification.

[0006] On the other hand, the carbide leading to a black smoke is difficult for carrying out oxidization

removal according to an oxidation catalyst, and needed to adopt DPF (diesel particulate filter) as the removal. However, there were this DPF and concern which an exhaust back pressure increases as uptake of the carbide is carried out, back pressure rises, and brings about engine performance degradation since it is the Wall flow mold filter. Moreover, usual DPF usually had the hurdle which should be cleared from the point of simple nature or efficiency in application to an automobile etc. by burning at a heater etc. the carbide which carried out uptake -- there is the need of removing this. This invention is made in view of such a situation, and it offers the catalyst for exhaust gas purification which does not generate sulfate and is equipped with the outstanding purification capacity while it controls catalyst poisoning, even if it is the case where the exhaust gas temperature in a catalyst is an elevated temperature.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It was made in order that this invention might attain the above-mentioned purpose, and it is characterized by the 1st invention coming to support the catalyst bed which mixed a zirconia multiple oxide, a zeolite, the Seria multiple oxide, and noble metals in the support which consists of honeycomb material, a sponge filter, etc. made from the metallurgy group made from a ceramic.

[0008] 2nd invention is characterized by constituting said catalyst bed as the combination from which the sum total of each rate becomes 100% is also at the blending ratio of coal from which the Seria multiple oxide sets 0.5% or more 10% or more, and noble metals are set [ said zirconia multiple oxide ] to 5 ppm or more by 10% or more and said zeolite in the 1st invention.

[0009] In the 1st or 2nd invention, the 3rd invention is faced supporting said zirconia multiple oxide which constitutes said catalyst bed, said zeolite, said Seria multiple oxide, and said noble metals in said support, and is characterized by carrying out unusual-appearance-izing, multilayering, or a support part according to a front and rear, right and left individual.

[0010] In addition, as a base material of said support, there is a thing made from the metallurgy group made from the ceramics, and a honeycomb-like thing, the porous thing like a sponge filter and a punching tube, etc. can be raised as an example also as a gestalt, for example. As an example, there is a cordylite in a ceramic monolith and there are some which carried out winding processing of the wave-like metallic foil in a metal monolith. As oxidation porosity matter, an alumina (aluminum  $2O_3$ ), a zeolite, a silica ( $SiO_2$ ), a zirconia ( $ZrO_2$ ), a titania ( $TiO_2$ ), etc.  $TiO_2$ -aluminum  $2O_3$  that compounded these,  $SiO_2$ -aluminum  $2O_3$ , and  $ZrO_2$ -aluminum  $2O_3$  grade can be mentioned. Moreover, there are a foaming cordylite, a foam metal, etc. in a sponge filter.

[0011] Moreover, as said zirconia multiple oxide, the thing which made the zirconia compound-ize Seria, manganese, nickel, an yttrium, a tungsten, or molybdenum can be assumed. Furthermore, as a zeolite, Y mold, A mold, an X type, a H-Y mold, ZSM-5, H-ZSM -5, Silicalite, mordenite, a ferrierite, etc. are raised. It is assumed that a silica / alumina ratio uses 30 or more zeolites in consideration of thermal resistance. Moreover, as a Seria conjugated compound ( $CeO_2$ - $ZrO_2$ ), multiple oxides which made Seria compound-ize a zirconia ( $ZrO_2$ ), a titania ( $TiO_2$ ), yttria ( $Y_2O_3$ ), a magnesia ( $MgO$ ), etc., such as the Seria-zirconia and the Seria-titania, are mentioned. By compound-izing a zirconia, the thermal stability of Seria can be raised sharply.

[0012] independent [ according to conditions / in base metals (\*\*\*\*\*), such as iron cobalt, and nickel, alkali metal and alkaline earth metal, and rare earth elements ] as said noble metals, although platinum (Pt), a rhodium (Rh), palladium (Pd), iridium (Ir), silver (Ag), etc. are raised -- or it can also use together. As an alkali metal, Be, Mg, calcium, Sr, and Ba are assumed as an alkaline earth metal, and Li, Na, K, Rb, and Cs are assumed for Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Dy, Yb, etc. as rare earth elements. Of course, all can be used, if applicability is not limited only to the metal illustrated here and the same function is discovered. In addition, said noble metals and said noble metals, said noble metals, base metal (\*\*\*\*\*), etc. are good also as using together.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Suppose that the catalyst for exhaust gas purification of this invention is explained in this operation gestalt, performing the comparison with the catalyst of elegance conventionally. First of all, the manufacture process of the catalyst for exhaust gas purification of this

invention is outlined. Among those which constitute the catalyst bed which bears the specialist of exhaust gas purification in the catalyst of this invention, about a zirconia multiple oxide, a zeolite, and the Seria multiple oxide, each of that powder is produced and weighing capacity is carried out to a predetermined daily dose. This predetermined daily dose is made the combination from which said zirconia multiple oxide becomes [ the Seria multiple oxide ] 10% or more 10% or more, and said zeolite becomes 0.5% or more.

[0014] Moreover, as other components, the blending ratio of coal is set up so that it may be set to 5 ppm or more about noble metals, and the daily dose of the constituent (said zirconia multiple oxide, a zeolite, the Seria multiple oxide, and noble metals) of a catalyst bed is adjusted so that the sum total of each [ these ] rate may become 100%. Next, in the water solution which melted alumina sol, these powder is thrown in and stirred and it makes with the gestalt of a slurry. And processing which raises after a ceramic honeycomb (support) is immersed in the slurry concerned, and blows off an excessive slurry is performed. An operation of the various catalyst matter in a catalyst bed (wash coat layer) is shown in Table 1 here.

[0015]

[Table 1]

表1 ウォッシュコート層の各種触媒物質の作用

種 類	触 媒 作 用	配合割合
①ジルコニア複合酸化物	耐熱安定な触媒基材及びSO <sub>x</sub> 吸着抑制	10% 以上
②ゼオライト	PM中の有機可溶成分SOFを低温吸着及び分解する	10% 以上
③セリア複合酸化物	SOFとスートを酸化燃焼する	0.5%以上
④貴金属	炭化水素及び一酸化炭素を酸化する	5ppm 以上

[0016] Then, the catalyst for exhaust gas purification was created by drying and calcinating this ceramic honeycomb, supposing that a catalyst bed is formed, then infiltrating minute amount Pt water solution and carrying out desiccation baking. In addition, it is good also as facing supporting said zirconia multiple oxide which constitutes said catalyst bed, said zeolite, said Seria multiple oxide, and said noble metals in said support, and carrying out unusual-appearance-izing, multilayering, or a support part according to a front and rear, right and left individual.

[0017] Drawing 1 is a graph which shows the comparison situation of the rate classified by presentation of exhaust gas with elegance of purification the catalyst for exhaust gas purification of this invention, and conventionally, and drawing 2 is a graph which shows PM with elegance, and the comparison situation of the rate classified by presentation of purification the catalyst for exhaust gas purification of this invention, and conventionally. Hereafter, the result of functional verification of the catalyst for exhaust gas purification of this invention created as mentioned above is described. In addition, although carried out by combining functional verification of elegance conventionally as an example of a comparison, it has described as a "comparison article."

[0018] When the adsorption test of SO<sub>2</sub> concentration of 100 ppm, 10% of O<sub>2</sub> concentration, and the lab simulation gas held by the presentation of N<sub>2</sub> balance at 500-degreeC was carried out to the catalyst for exhaust gas purification and comparison article of this invention, as shown in Table 2, it became clear that there is little amount of adsorption.

[0019]

[Table 2]

表2 ラボ模擬ガスによる触媒のSO<sub>x</sub>吸着量 (吸着速度)

触 媒	SO <sub>x</sub> 吸着量	模擬ガス組成
発明品	0.019	SO <sub>2</sub> : 100ppm、O <sub>2</sub> : 10%、N <sub>2</sub> バランス
比較品	0.125	500℃保持

[0020] Next, the NACHUNARU direct-injection engine exhaust air muffler of each displacement 5L and 8L was equipped with the catalyst for exhaust gas purification of this invention of 5L and 7L sizes, and Japanese D13 mode trial was performed. The test result is shown in the lower table 3. In addition, Table 3 is graph-ized in drawing 1 and drawing 2.

[0021]

[Table 3]

表3 8L-NA DIエンジンに触媒装着したD13モード排気ガス浄化性能

触媒*	PM組成別浄化率			PM浄化率**	HC浄化率	CO浄化率	NOx浄化率
	SOF	サルフェート	スート				
発明品	60%	42%	2%	20.2%	44%	14%	1%
比較品	57%	-60%	-9%	9.6%	21%	-8%	-1%

\* 容積7L、300セルのハニカム担体に触媒層をコートしたもの

\*\* 計算式：浄化率=100%-(触媒装着後のガス排出量/触媒未装着時のガス排出量)×100%

\*\*\*イオウ分 0.05%軽油使用

[0022] In the catalyst for exhaust gas purification of this invention, 5L engine and 8L engine resulted in attaining 20% of rates of PM purification as a result of the trial. When the purification rate of that class product was seen later on by the presentation chemical analysis of this PM, it became clear that the outstanding purification engine performance of SOF component:60% purification, sulfate:42% purification, and soot:2% purification was shown. Moreover, HC in exhaust gas and CO were also suitably purified with 44% and 14%, and were uninfluential also about NOx discharge. Moreover, although not illustrated, also after performing full load durability for 1000 hours, no less than 18% of rate of PM purification will be maintained. In addition, in the low sulfur gas oil, for example, sulfur, 50 ppm gas oil use per part, the purification effectiveness of PM, and HC and CO was improved, without generating sulfate by raising the blending ratio of coal of the Seria multiple oxide and noble metals, and, also in 25% of rates of PM purification, and HC and CO, it became clear as an example by the engine trial that each rate of purification was obtained 81% 78%.

[0023]

[Effect of the Invention] While controlling catalyst poisoning according to the catalyst for exhaust gas purification of this invention even if it is the case where the exhaust gas temperature in a catalyst is an elevated temperature as explained above, offer of the catalyst for exhaust gas purification which does not generate sulfate and is equipped with the outstanding purification capacity is attained.

[Translation done.]

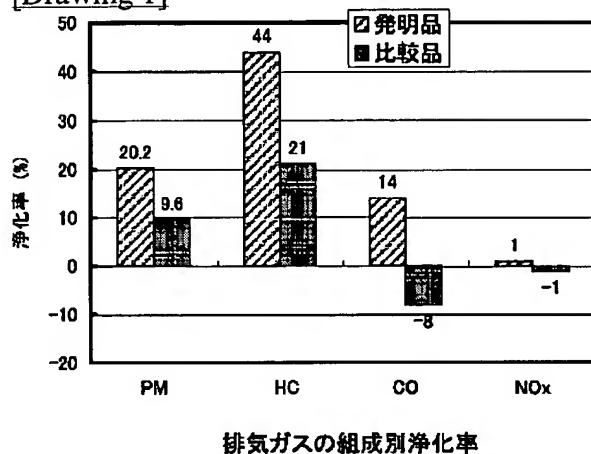
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

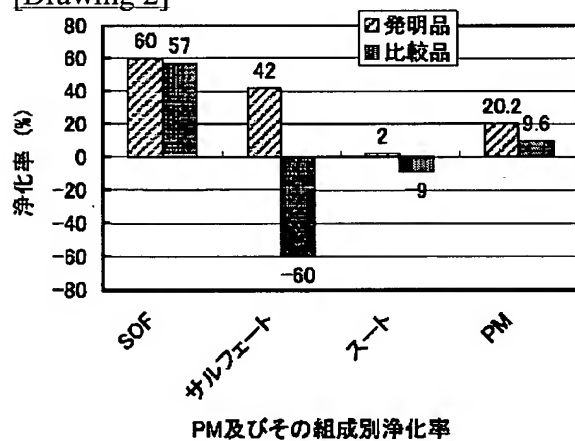
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]



**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-024795

(43)Date of publication of application : 28.01.2003

(51)Int.Cl.

B01J 29/068  
B01D 53/94  
B01J 35/04  
F01N 3/10  
F01N 3/28

(21)Application number : 2001-211215

(71)Applicant : TOKYO ROKI CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.2001

(72)Inventor : O AKIMITSU  
KITAHARA KAZUHIRO**(54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a catalyst for cleaning exhaust gas which controls catalyst poisoning even when the temperature of the exhaust gas is high, does not generate a sulfate, and has a good cleaning capacity.

**SOLUTION:** In the catalyst, for cleaning exhaust gas, a catalyst layer in which a zirconia complex oxide, zeolite, a ceria complex oxide, and a noble metal are mixed is supported on a carrier of a ceramic or metallic honeycomb material, a sponge filter, or the like.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-24795

(P2003-24795A)

(43) 公開日 平成15年1月28日 (2003.1.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)	
B 0 1 J 29/068	Z A B	B 0 1 J 29/068	Z A B A	3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		35/04	3 0 1 L	4 D 0 4 8
B 0 1 J 35/04	3 0 1	F 0 1 N 3/10	A	4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/10		3/28	3 0 1 Q	
3/28	3 0 1		3 0 1 S	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-211215(P2001-211215)

(22) 出願日 平成13年7月11日 (2001.7.11)

(71) 出願人 000220804

東京濾器株式会社

神奈川県横浜市都筑区仲町台3丁目12番3号

(72) 発明者 王 曉光

神奈川県横浜市都筑区仲町台3丁目12番3号 東京濾器株式会社内

(72) 発明者 北原 和弘

神奈川県横浜市都筑区仲町台3丁目12番3号 東京濾器株式会社内

(74) 代理人 100071283

弁理士 一色 健輔 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 触媒における排気ガス温度が高温の場合であっても触媒被毒を抑制すると共に、サルフェートを生成せず、かつ、優れた浄化能力を備える排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 セラミック製や金属製のハニカム材やスポンジフィルタなどからなる担体において、ジルコニア複合酸化物と、ゼオライトと、セリア複合酸化物と、貴金属とを混合した触媒層を担持してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック製や金属製のハニカム材やスポンジフィルタなどからなる担体において、ジルコニア複合酸化物と、ゼオライトと、セリア複合酸化物と、貴金属とを混合した触媒層を担持してなることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記ジルコニア複合酸化物が10%以上、前記ゼオライトが10%以上、セリア複合酸化物が0.5%以上、貴金属が5ppm以上となる配合割合で各割合の合計が100%となる配合でもって前記触媒層を構成することを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記触媒層を構成する前記ジルコニア複合酸化物、前記ゼオライト、前記セリア複合酸化物、および前記貴金属を前記担体において担持するに際し、異相化もしくは多層化、又は担持部位を前後左右個別にすることを特徴とする請求項1または2に記載の排気ガス浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、排気ガス浄化用触媒に関するものであり、特に、エンジン、燃焼炉、ボイラ等の排気ガスを浄化することができる技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】世界的に地球環境の保全・改善が声高に叫ばれ、特に大気汚染問題に他国より多く関与する懸念のある先進工業国においてはその潮流が勢いを増している。我が国においても地方公共団体等が特定エリアについてロードプライシング制の導入を模索しつつあり、現にディーゼル自動車等の排出ガス規制の基準を厳しくする動きが見られる。例えばこのディーゼルエンジンは、燃料噴射装置の電子制御システム等が高度化し燃焼改善が図られてきたことに加えて、他方で低硫黄燃料の開発が進み、NO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>の排出量が以前よりは低減されてきている。

【0003】しかし、その構造上、均一な混合気を形成するのが困難で、燃焼速度が比較的遅く、また硫黄分を含む軽油や重油を空気過剰雰囲気中で燃焼させるものであるため、排気ガス中には粒子状物質、いわゆるPM（パティキュレート マター）やNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>が比較的多く含まれるという事実は依然として存在する。

【0004】従来、このような排気ガス浄化のために、種々の触媒が開発、使用されてきた。例えば、酸化触媒、還元触媒、3元触媒、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）吸蔵型3元触媒等である。ディーゼルNA重量車の排気ガスを例にとれば、この排気ガス中のパティキュレートマター（PM）を浄化するために、ハニカム担体にアルミナ担持触媒等を担持させた触媒が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで上記従来の触媒においても浄化対象となる前記粒子状物質のうち、可溶性有機成分（SOF）は、例えば酸化触媒により分解させることにより低減することが可能である。しかし、エンジンで燃焼する燃料中の硫黄分が多い場合や、500℃以上の高温雰囲気となる場合には、SO<sub>2</sub>の酸化によりサルフェート（SO<sub>3</sub>等の硫化塩）が増加することになってしまう。このサルフェートにより触媒成分は被毒してその触媒性能は大きく低下する上に、粒子状物質が逆に増加することにつながっていたのである。従って、極めて硫黄分の少ない燃料を使用しない限り、サルフェートの発生を根本的に抑制することは叶わなかったし、また、粒子状物質の浄化能力が温度により左右されており、低温ではその浄化力の不足が見られた。つまり、低温域では浄化能力に不足があり、高温域ではかえってサルフェートの発生をみるなど、排気ガス浄化用の触媒として充分実用化されるに至っていなかったのである。

【0006】一方、黒煙の原因となる炭化物は、酸化触媒により酸化除去することは困難であり、その除去にはDPF（ディーゼル・パティキュレート・フィルター）の採用を行う必要があった。しかし、このDPFもウォールフロー型フィルターであるために、炭化物が捕集されるにつれて排気抵抗が増加し、背圧が上昇してエンジン性能の低下をもたらす懸念もあった。また、通常のDPFは、捕集した炭化物をヒーター等で燃焼させることによりこれを取り除く必要があるなど、普通自動車等への応用には簡便性や効率性の点からクリアすべきハードルがあった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、触媒における排気ガス温度が高温の場合であっても触媒被毒を抑制すると共に、サルフェートを生成せず、かつ、優れた浄化能力を備える排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は上記目的を達成するためになされたもので、第1の発明は、セラミック製や金属製のハニカム材やスポンジフィルタなどからなる担体において、ジルコニア複合酸化物と、ゼオライトと、セリア複合酸化物と、貴金属とを混合した触媒層を担持してなることを特徴とする。

【0008】第2の発明は、第1の発明において、前記ジルコニア複合酸化物が10%以上、前記ゼオライトが10%以上、セリア複合酸化物が0.5%以上、貴金属が5ppm以上となる配合割合で各割合の合計が100%となる配合でもって前記触媒層を構成することを特徴とする。

【0009】第3の発明は、第1または第2の発明において、前記触媒層を構成する前記ジルコニア複合酸化物、前記ゼオライト、前記セリア複合酸化物、および前記貴金属を前記担体において担持するに際し、異相化も

しくは多層化、又は担持部位を前後左右個別にすることを特徴とする。

【0010】なお、前記担体の基材としては、例えば、セラミックス製や金属製のものがあり、また形態としても、ハニカム状のものや、スポンジフィルタ、パンチングチューブの如き多孔質状のものなどを例としてあげることが出来る。実例として、セラミックモノリスにはコージライトがあり、金属モノリスには波形の金属箔を巻回し処理したもの等がある。酸化多孔質物質としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、ゼオライト、シリカ( $\text{SiO}_2$ )、ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )等や、これらを複合させた $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を挙げることができる。また、スポンジフィルタには発泡コージライトや発泡金属などがある。

【0011】また、前記ジルコニア複合酸化物としては、ジルコニアにセリア、マンガン、ニッケル、イットリウム、タングステン又はモリブデン等を複合させたものを想定できる。更に、ゼオライトとしては、Y型、A型、X型、H-Y型、ZSM-5、H-ZSM-5、シリカライト、モルデナイト、フェリエライトなどがあげられる。耐熱性を考慮して例えばシリカ/アルミナ比が30以上のゼオライトを用いることが想定される。また、セリア複合化合物( $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ )としては、セリアにジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )、チタニア( $\text{TiO}_2$ )、イットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、マグネシア( $\text{MgO}$ )等を複合させたセリア-ジルコニア、セリア-チタニア等の複合酸化物が挙げられる。ジルコニアを複合化することで、セリアの熱安定性を大幅に向上させることができる。

【0012】前記貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、銀(Ag)などがあげられるが、条件に応じて、鉄、コバルト、ニッケルなどのベース金属(卑貴金属)\*

表1 ウォッシュコート層の各種触媒物質の作用

種 類	触 媒 作 用	配合割合
①ジルコニア複合酸化物	耐熱安定な触媒基材及び $\text{SO}_2$ 吸着抑制	10%以上
②ゼオライト	PM中の有機可溶成分SOFを低温吸着及び分解する	10%以上
③セリア複合酸化物	SOFとスートを酸化燃焼する	0.5%以上
④貴金属	炭化水素及び一酸化炭素を酸化する	5ppm以上

【0016】その後、このセラミックハニカムを乾燥、焼成して、触媒層を形成することとし、続いて、微量なPt水溶液に含浸させて乾燥焼成することで排気ガス浄化用触媒を作成した。なお、前記触媒層を構成する前記ジルコニア複合酸化物、前記ゼオライト、前記セリア複合酸化物、および前記貴金属を前記担体において担持するに際し、異相化もしくは多層化、又は担持部位を前後左右個別にすることとしてもよい。

【0017】図1は本発明の排気ガス浄化用触媒と従来品との排気ガスの組成別浄化率の比較状況を示すグラフ

\*や、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類元素を単独あるいは併用することもできる。アルカリ金属としてはLi、Na、K、Rb、Csが、アルカリ土類金属としてはBe、Mg、Ca、Sr、Baが、希土類元素としてはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Dy、Yb等が想定される。勿論、ここで例示した金属だけに適用範囲が限定されることはなく、同様の機能を発現するものであればいずれも用いることが出来る。加えて、前記貴金属と前記貴金属、および前記貴金属とベース金属(卑貴金属)等とは併用することとしてもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本実施形態においては、従来品の触媒との比較を行いつつ、本発明の排気ガス浄化用触媒について説明することとする。まずは本発明の排気ガス浄化用触媒の製作過程を概説する。本発明の触媒において排気ガス浄化の主務を担う触媒層を構成するもののうち、ジルコニア複合酸化物、ゼオライト、セリア複合酸化物について、その各粉末を作製し所定分量に秤量する。この所定分量は、前記ジルコニア複合酸化物が10%以上、前記ゼオライトが10%以上、セリア複合酸化物が0.5%以上となる配合にする。

【0014】また他の構成要素として、貴金属については5ppm以上となるよう配合割合を設定し、これら各割合の合計が100%となるよう触媒層の構成物質(前記ジルコニア複合酸化物、ゼオライト、セリア複合酸化物、および貴金属)の分量を調整する。次に、アルミナゾルを溶かした水溶液に、これらの粉末を投入・攪拌しスラリの形態となす。そしてセラミックハニカム(担体)を当該スラリに浸漬した上で引き上げを行い、かつ余分なスラリを吹き払う処理を行う。ここで表1に触媒層(ウォッシュコート層)における各種触媒物質の作用について示す。

【0015】

【表1】

であり、図2は本発明の排気ガス浄化用触媒と従来品とのPM及びその組成別浄化率の比較状況を示すグラフである。以下、上記のように作成した本発明の排気ガス浄化用触媒の機能検証の結果を述べる。なお、比較例として従来品の機能検証も併せて行っているが、「比較品」として記述している。

【0018】本発明の排気ガス浄化用触媒および比較品に対し、 $\text{SO}_2$ 濃度100ppm、 $\text{O}_2$ 濃度10%、 $\text{N}_2$ バランスといった組成で500℃に保持されたラボ模擬ガスの吸着試験を実施すると、表2に示すように吸

着量は少ないことが判明した。

＊【表2】

【0019】

＊

表2 ラボ模擬ガスによる触媒のSO<sub>2</sub>吸着量（吸着速度）

触媒	SO <sub>2</sub> 吸着量	模擬ガス組成
発明品	0.019	SO <sub>2</sub> 100ppm、O <sub>2</sub> 10%、N <sub>2</sub> バランス
比較品	0.125	500℃保持

【0020】次に、5L及び7Lサイズの本発明の排気ガス浄化用触媒を、排気量それぞれ5L及び8Lのナチュナル直噴エンジン排気マフラに装着して、日本D13モード試験を行った。その試験結果を下の表3に示す。＊10

＊なお表3は図1および図2においてグラフ化されている。

【0021】

【表3】

表3 8L-NA D13エンジンに触媒装着したD13モード排気ガス浄化性能

触媒*	PM組成別浄化率			PM浄化率**	HC浄化率	CO浄化率	NO <sub>x</sub> 浄化率
	SOF	サルフェート	スート	合計			
発明品	60%	42%	2%	20.2%	44%	14%	1%
比較品	57%	-60%	-9%	9.6%	21%	-8%	-1%

\* 容積7L、300セルのハニカム担体に触媒層をコートしたもの

\*\* 計算式：浄化率＝100－（触媒装着後のガス排出量／触媒前のガス排出量）×100%

\*\*\*イオウ分 0.05%軽油使用

【0022】試験の結果、本発明の排気ガス浄化用触媒においては、5Lエンジンおよび8LエンジンともPM浄化率20%を達成する結果となった。このPMの組成化学分析によってその各組成物の浄化割合を追ってみると、SOF成分：60%浄化、サルフェート：42%浄化、スート：2%浄化という優れた浄化性能を示すことが判明した。また、排気ガス中のHC、COも44%、14%と適宜浄化し、NO<sub>x</sub>排出に関しても影響がなかった。また、図示しないが1000時間全負荷耐久を実行した後でも18%ものPM浄化率を維持することとなった。加えて、低イオウ軽油、例えばイオウ分50ppm軽油使用の場合は、セリア複合酸化物および貴金属の配合割合を高めることによって、サルフェートを生成することなくPMおよびHC、COの浄化効率を向上し、★

★実施例として、エンジン試験ではPM浄化率25%、HC、COも78%、81%それぞれの浄化率が得られることが判明した。

【0023】

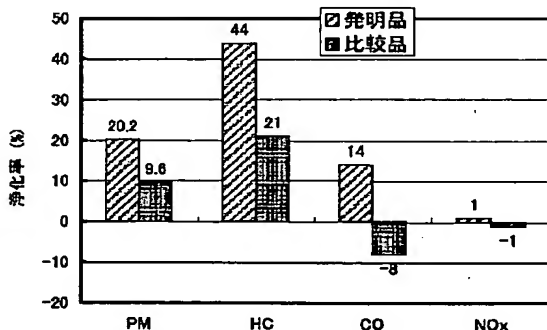
【発明の効果】以上に説明したように本発明の排気ガス浄化用触媒によれば、触媒における排気ガス温度が高温の場合であっても触媒被毒を抑制すると共に、サルフェートを生成せず、かつ、優れた浄化能力を備える排気ガス浄化用触媒を提供可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の排気ガス浄化用触媒と従来品との排気ガスの組成別浄化率の比較状況を示すグラフである。

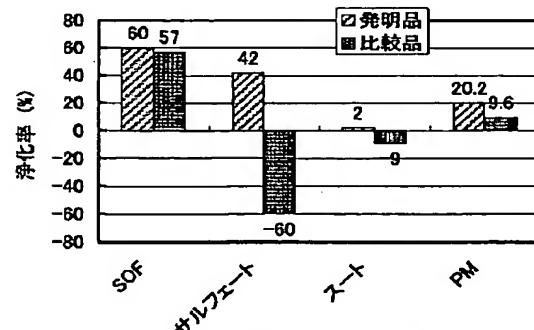
【図2】本発明の排気ガス浄化用触媒と従来品とのPM及びその組成別浄化率の比較状況を示すグラフである。

【図1】



排気ガスの組成別浄化率

【図2】



PM及びその組成別浄化率

(5)

特開2003-24795

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターム (参考)

F 0 1 N 3/28

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

1 0 4 B

F ターム (参考) 3G091 AA02 AA18 AA28 AB01 BA01  
BA11 BA39 FC08 GA06 GA18  
GA20 GB01W GB01X GB02W  
GB03W GB04W GB05W GB06W  
GB07W GB09W GB10W GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB05  
BA08X BA10X BA11X BA14Y  
BA15Y BA19X BA30Y BA31Y  
BA33Y BA34Y BA39Y BA42X  
BB02 BB09 BB16  
4G069 AA03 BA04A BA05A BA06A  
BA07A BA07B BA13A BA17  
BB06A BB06B BC01A BC02A  
BC03A BC04A BC05A BC06A  
BC08A BC09A BC10A BC11A  
BC12A BC13A BC32A BC32B  
BC38A BC39A BC40A BC42A  
BC43A BC43B BC44A BC51A  
BC51B BC69A BC69B BC71A  
BC72A BC74A BC75A CA02  
CA07 CA09 CA18 EA18 EA19  
EB11 EC28 EC29 FC08 ZA01A  
ZA02A ZA03A ZA06A ZA11A  
ZA13A ZA36A